

Die Clusterstruktur des 1:1-Elektrolyten (3a) ergibt sich aus der Elementaranalyse, dem  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR-Spektrum ( $\delta = 110.1$  und  $73.5$ ; Intensitätsverhältnis 3:1, gesättigte Lösung in  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , bezogen auf 85proz.  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ), dem Feld-desorptions(FD)-Massenspektrum ( $[\text{Mo}_3\text{S}_7(\text{Et}_2\text{PS}_2)_3]^+ m/z 977$ , bez. auf  $^{98}\text{Mo}$ ) und der Röntgen-Strukturanalyse (Abb. 1). Ähnliche Eigenschaften und eine bessere Löslichkeit in vielen organischen Lösungsmitteln zeigt (3b). Umsetzung von (3a) mit Triphenylphosphan gibt den schwefelärmeren Chelatkomplex  $\text{Mo}_3\text{S}_4(\text{Et}_2\text{PS}_2)_4$ , ein Nichtelektrolyt, der tiefschwarze, glänzende Kristalle bildet.

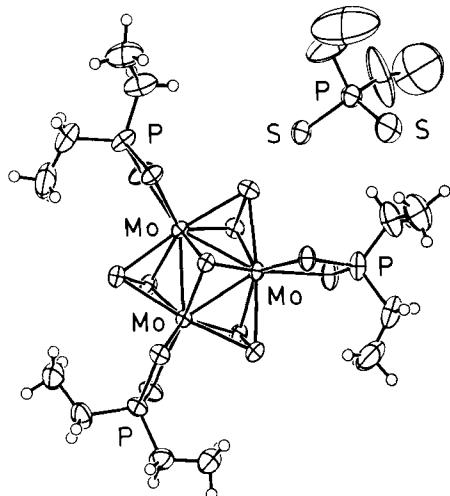
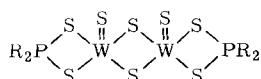


Abb. 1. Kristallstruktur des  $\text{Mo}^{IV}$ -Clusters (3a) [6]. Die Orientierung und Zuordnung von Kation und Anion sind willkürlich. Eine Fehlordnung im Anion ist nicht auszuschließen. (3a) kristallisiert rhombisch in zwei Modifikationen mit den Gitterkonstanten  $a = 2065.1(3)$ ,  $b = 1015.2(2)$  und  $c = 1901.9(2)$  bzw.  $a = 2012.8(2)$ ,  $b = 1565.5(2)$  und  $c = 1260.8(1)$  pm. Die zugehörigen Raumgruppen sind  $\text{Pca}2_1$  und  $\text{Pnma}$  mit jeweils  $Z=4$ . Die Strukturbestimmungen mit 2886 bzw. 3414 signifikant gemessenen Diffraktometerintensitäten ( $\omega$ -Scan,  $\text{Mo}_{K\alpha}$ ,  $2\theta_{\max} = 54^\circ$ ) führen zu  $R$ -Werten von 0.058 bzw. 0.045. Im letzten Fall haben Anion und Kation eine kristallographische Spiegelebe-ne. Die Mo-Arme bilden in beiden Strukturen ein gleichseitiges Dreieck mit einem gemittelten Abstand von 273.7 pm. Jede dieser Bindungen ist auf der einen Seite des Dreiecks mit einer senkrecht angeordneten  $\text{S}_2$ -Hantel über-brückt, ein einzelnes S-Atom koordiniert das Mo-Dreieck von der anderen Seite trigonal-pyramidal. Dieser  $\text{Mo}_3\text{S}_7$ -Cluster wurde erstmals beim  $\text{Mo}_3\text{S}_7\text{Cl}_4$  [4a] beschrieben. An jedem der drei Mo-Arme ist noch ein Di-thiophosphinato-Ligand über beide S-Arme gebunden. Die beiden Modifi-kationen unterscheiden sich in der Konformation der organischen Reste und in der Anordnung von Anionen und Kationen.

Molybdän-Schwefel-Cluster sind wegen ihrer Bedeutung als Modellsubstanzen in der Bioanorganischen Chemie von aktuellem Interesse<sup>[3]</sup>. Mit der hier beschriebenen Methode sind erstmalig und sehr bequem durch Organogruppen modifizierte  $\text{Mo}_3\text{S}_7$ -Cluster<sup>[4]</sup> zugänglich geworden. Hierdurch wird nicht nur eine gute Löslichkeit in organischen Lösungsmitteln erreicht, sondern auch die Funktionalisierung dieser Verbindungen über die Substituenten R ermöglicht.

Reaktion von  $\text{W}(\text{CO})_6$  mit (2) gibt die Wolframkomplexe (4a, b).



(4a),  $\text{R} = \text{C}_2\text{H}_5$ , bordeauxrot,  $\text{Fp} = 238^\circ\text{C}$  (Zers.)  
 (4b),  $\text{R} = n\text{-C}_3\text{H}_7$ , zinnoberrot,  $\text{Fp} = 248^\circ\text{C}$  (Zers.)

Für diese Nichtelektrolyte postulieren wir eine zweiker-nige Struktur. (4a):  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta_{\text{P}} = 135.6$  (gesättigte Lösung in 1,2-Dichlorehthan); Elektronenstoß-induziertes (EI) MS:  $m/z 802$  ( $M^+$ , bez. auf  $^{184}\text{W}$ ); IR (Nujol):  $\nu_{\text{W-S}} = 528 \text{ cm}^{-1}$ [5]. (4b):  $^{31}\text{P}\{^1\text{H}\}$ -NMR:  $\delta_{\text{P}} = 130.3$  (gesät-tigte Lösung in 1,2-Dichlorehthan); EIMS:  $m/z 858$  ( $M^+$ , bez. auf  $^{184}\text{W}$ ); IR (Nujol):  $\nu_{\text{W-S}} = 530 \text{ cm}^{-1}$ . Auch hier fungiert (2) demnach wiederum als Oxidationsmittel unter Chelatbildung und Schwefelübertragung.

#### Arbeitsvorschrift

(3a): 2.6 g (10 mmol)  $\text{Mo}(\text{CO})_6$  werden unter Argon mit 9.2 g (30 mmol) Disulfan (2a) in 50 mL Toluol unter Rück-fluß erwärmt. Die zunächst klare farblose Lösung färbt sich hierbei unter CO-Entwicklung dunkelbraun. Nach ca. 1 h bildet sich allmählich ein orangegelber Niederschlag, der nach 4 h abfiltriert und mit warmem Toluol sowie Ether gewaschen wird. Zur weiteren Reinigung wird (3a) aus siedendem  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$  durch langsamen Zusatz von  $\text{CH}_3\text{OH}$  gefällt. Ausb. 65%, löslich in  $\text{CHCl}_3$  und  $\text{CH}_2\text{Cl}_2$ , luftbeständig.

(4a): 8.8 g (25 mmol)  $\text{W}(\text{CO})_6$  und 19.2 g (63 mmol) Di-sulfan (2a) werden in 100 mL 1,2,4-Trimethylbenzol 2 h unter Rückfluß erwärmt. Auf Zusatz von 400 mL Ligroin (100–120 °C) zur rotbraunen Lösung fällt ein roter Nieder-schlag aus, der mehrfach mit heißem Methanol gewaschen wird. Ausb. 82%; die bordeauxroten Kristalle (1,2-Dichlor-ethan) sind in Aceton, Chloroform oder Benzol mäßig löslich.

Eingegangen am 18. Februar 1981 [Z 904]

- [1] W. Kuchen, H. Mayatepek, Chem. Ber. 101, 3454 (1968).
- [2] a) W. Kuchen, J. Metten, A. Judat, Chem. Ber. 97, 2306 (1964); b) W. Kuchen, A. Judat, ibid. 100, 991 (1967); c) W. Kuchen, A. Judat, J. Metten, ibid. 98, 3981 (1965).
- [3] A. Müller, Nachr. Chem. Tech. Lab. 28, 452 (1980); A. Müller, E. Die-mann, R. Jostes, H. Bögge, Angew. Chem. 93, 957 (1981); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 20, Nr. 11 (1981).
- [4] a) J. Marcoll, A. Rabenau, D. Mootz, H. Wunderlich, Rev. Chim. Miner. 11, 607 (1974); b) A. Müller, R. Jostes, F. A. Cotton, Angew. Chem. 92, 921 (1980); Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 19, 875 (1980).
- [5] K. H. Schmidt, A. Müller, Coord. Chem. Rev. 14, 115 (1974).
- [6] C. K. Johnson (1976); Programm ORTEP II, ORNL-5138, Oak Ridge Na-tional Laboratory, Tennessee, USA.

#### $t\text{Bu}_2\text{P}_6$ , ein neues bicyclisches Organophosphoran<sup>[\*\*]</sup>

Von Marianne Baudler, Yusuf Aktalay,  
Karl-Friedrich Tebbe und Thomas Heinlein<sup>[\*]</sup>

Professor Herbert Grünwald zum 60. Geburtstag gewidmet

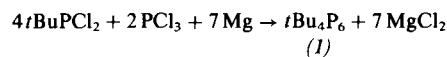
Organo(dichlor)phosphane reagieren mit Metallen unter Bildung monocyclischer Organophosphane ( $\text{RP}_n$ ) un-terschiedlicher Ringgröße<sup>[1a,b]</sup>. Bei Anwesenheit von  $\text{PCl}_3$  entstehen polycyclische Organophosphane  $\text{P}_m\text{R}_n$  ( $n < m$ )<sup>[2a,b]</sup>. Wir berichten über Synthese und Eigen-schaften von Tetra-*tert*-butylhexaphosphan (1), eines Bi-cyclus unerwarteter Struktur.

(1) bildet sich bei der Enthalogenierung eines Gemisches aus *tert*-Butyl(dichlor)phosphan und  $\text{PCl}_3$  mit Magnesium

[\*] Prof. Dr. M. Baudler, Dipl.-Chem. Y. Aktalay, Prof. Dr. K.-F. Tebbe, Dipl.-Chem. T. Heinlein  
Institut für Anorganische Chemie der Universität  
Greinstraße 6, D-5000 Köln 41

[\*\*] Beiträge zur Chemie des Phosphors, 107. Mitteilung. Diese Arbeit wurde vom Minister für Wissenschaft und Forschung des Landes Nordrhein-Westfalen und dem Fonds der Chemischen Industrie unterstützt. – 106. Mitteilung: M. Baudler, F. Saykowski, Z. Anorg. Allg. Chem., im Druck.

bei weitgehend variablem Mischungsverhältnis der beiden Phosphorhalogenide.



Daneben entstehen vor allem  $t\text{Bu}_6\text{P}_8$ <sup>[2b]</sup>,  $(t\text{BuP})_4$ <sup>[3a]</sup> und  $(t\text{BuP})_3$ <sup>[3b]</sup> sowie kleine Anteile der polycyclischen Phosphane  $t\text{Bu}_3\text{P}_9$ <sup>[3c]</sup>,  $t\text{Bu}_5\text{P}_9$ ,  $t\text{Bu}_5\text{P}_7$ ,  $t\text{Bu}_4\text{P}_8$  und  $t\text{Bu}_6\text{P}_{10}$ . Die Produktverteilung ist stark von den Reaktionsbedingungen abhängig: Die beste Primärausbeute an (1) wird bei verhältnismäßig rascher Umsetzung und einem Molverhältnis  $t\text{BuPCl}_2 : \text{PCl}_3 = 3 : 2$  (nicht 2:1!) in siedendem Tetrahydrofuran (THF) erhalten. Durch säulenchromatographische Trennung kann (1) analysenrein isoliert werden.

Das Hexaphosphan (1) bildet farblose, plättchenförmige Kristalle ( $\text{Fp} = 121^\circ\text{C}$ , geschlossenes Rohr), die unter Inertgas bei Raumtemperatur beständig und im Hochvakuum sublimierbar sind. Sie lösen sich sehr gut in Kohlenwasserstoffen und THF, mäßig dagegen in Methanol. (1) ist in festem Zustand bei Raumtemperatur gegen Luftsauerstoff einige Zeit beständig, wird aber in Lösungsmitteln rasch oxidativ angegriffen. Im Massenspektrum (Feldionisation,  $100^\circ\text{C}$ ) tritt neben  $M^+$  ( $m/z$  414; rel. Int. 100) als einziges Bruchstück  $M^+ - \text{C}_4\text{H}_9$  (357; 2) auf. Die Molekülschwingungsspektren zeigen Banden im Bereich der P—P-Valenz- und Deformationsschwingungen<sup>[4]</sup>.

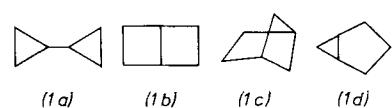


Tabelle 1.  $^{31}\text{P}$ -,  $^1\text{H}$ - und  $^{13}\text{C}$ -NMR-Daten von (1d) [a].

$\delta(^{31}\text{P})$	$A = A'$	$= - 48.4$	$J_{\text{PP}}$ [Hz]	$AA' = - 212.9$
B = B'	= 115.6		AB = A'B'	= - 324.3
C	= 143.6		BC = B'C	= - 328.4
D	= - 136.9		AD = A'D	= - 175.2
			AB' = A'B	= 18.3
			AC = A'C	= - 16.3
			BB' = B'B	= - 23.2
			BD = B'D	= 118.1
			CD = C'D	= - 1.7
$\delta(^1\text{H})$ [b]	$P_B\text{CMe}_3$	= 1.42		
	$P_C\text{CMe}_3$	= 1.33		
	$P_D\text{CMe}_3$	= 0.94		
$\delta(^{13}\text{C})$ [b]	$P_B\text{C}$	= 32.89	$P_B\text{CC}$	= 31.97
	$P_C\text{C}$	= 30.23	$P_C\text{CC}$	= 33.58
	$P_D\text{C}$	= 29.17	$P_D\text{CC}$	= 29.83

[a] 30proz. Lösung in  $\text{C}_6\text{H}_6/\text{C}_6\text{D}_6$  bei  $303\text{ K}$  ( $^{31}\text{P}$ ) und  $306\text{ K}$  ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ ). [b] Die Zuordnung erfolgte aufgrund der relativen Intensitäten und der charakteristischen Hochfeldlage der Signale für den Substituenten am Dreiring; die Ergebnisse wurden durch  $^{31}\text{P}$ -Teilentkopplung bestätigt.

Aus den NMR-Daten (Tabelle 1) ergibt sich zweifelsfrei, daß von den vier möglichen Strukturen für das Phosphorgerüst, (1a)–(1d)<sup>[5]</sup>, die Anordnung (1d) vorliegt; (1) ist also ein 2,3,4,6-Tetra-*tert*-butylbicyclo[3.1.0]hexaphosphan.

Im  $^{31}\text{P}$ - $^1\text{H}$ -NMR-Spektrum<sup>[6]</sup> (vier komplexe Multipletts im Verhältnis 1:2:2:1 bei  $\delta \approx +145$ , +115, -45 und -135) gibt sich der Dreiring an der Hochfeldlage der Signalgruppe für  $P_D$  und der Fünfring an den beiden eng benachbarten Signalgruppen für  $P_B$  und  $P_C$  bei tiefem Feld

zu erkennen. Die Konfiguration folgt aus der chemischen Äquivalenz von  $P_A$  und  $P_{A'}$  sowie  $P_B$  und  $P_{B'}$ ; außerdem weist die große Kopplungskonstante  $^2J_{P_aP_b}$ <sup>[6]</sup> darauf hin, daß die freien Elektronenpaare von  $P_B$  und  $P_D$  einander zugewandt sind. Demnach ist der Dreiring zum Fünfring hin stark aufgerichtet und die Anordnung der Substituenten *all-trans*. Weitere Konfigurationsisomere treten im Unterschied zu anderen polycyclischen Organophosphoraten<sup>[2a, 7]</sup> nicht auf. Die Röntgen-Strukturanalyse<sup>[8]</sup> (Abb. 1)

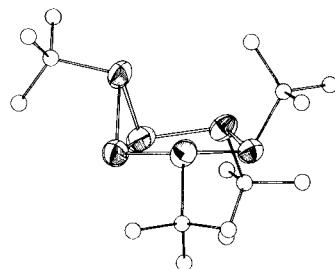


Abb. 1. Molekülstruktur von (1) im Kristall; Werte und Mittelwerte wichtiger Bindungslängen [pm], Bindungswinkel und Torsionswinkel [ $^\circ$ ]:  $d(\text{P—P}) = 219.2, 220.2, 220.8, 219.5$  (Fünfring); 219.5 (Nullbrücke); 217.8, 219.2 (Dreiring);  $\sigma(\text{P—P}) = 0.4$ ;  $\phi(\text{P—P—P}) = 108.4, 106.7, 107.4, 106.8, 107.7$  (Fünfring); 99.6, 97.9 (Dreiring/Fünfring); 60.2, 60.3, 59.5 (Dreiring);  $\sigma(\text{P—P—P}) = 0.2$ ;  $\tau(\text{P—P—P}) = -1.8, 11.7, -17.3, 16.2, -8.9$  (Fünfring); 88.9, -90.7 (Fünfring/Dreiring über die Nullbrücke);  $\sigma(\text{P—P—P}) = 0.2$ ;  $d(\text{P—C}) = 189.5(6)$ ;  $d(\text{C—C}) = 153.2(10)$ ;  $\phi(\text{P—P—C}) = 102.1(18)$ ;  $\phi(\text{P—C—C}) = 105.9(9)$  (jeweils zweimal), 115.5 (12) (jeweils einmal);  $\phi(\text{C—C—C}) = 109.8(12)$ .

bestätigt das Vorliegen von (1d) mit sesselartiger Struktur des Phosphorgerüstes. Aufgrund von Substituenteneinflüssen hat der Fünfring im Kristall eine ungewöhnlich flache, kaum verdrillte Briefumschlag-Konformation; die endocyclischen Bindungswinkel sind vergleichsweise groß. Der geringfügig verzerrte Dreiring steht nahezu senkrecht auf dem Fünfring.

Das Ringsystem (1d) geht formal aus dem besonders beständigen  $P_7$ -Käfig (2)<sup>[7, 9]</sup> hervor, wenn eine der drei einatomigen Brücken entfernt wird.



Daß  $t\text{Bu}_4\text{P}_6$  nicht das Gerüst (1b) oder (1c) mit einem Vierring hat, ist nach Modellbetrachtungen auf starke transanulare Wechselwirkungen zwischen den *tert*-Butylgruppen zurückzuführen. Durch kleinere Substituenten könnte (1d) gegenüber (1b) und (1c) destabilisiert werden.

#### Arbeitsvorschrift

Zu 10.0 g (0.41 mol) Magnesiumspänen, die durch Verdampfen einiger Körnchen Iod angeätzelt sind, in 400 cm<sup>3</sup> siedendem THF wird unter starkem Röhren innerhalb von 30 min eine Lösung von 31.8 g (0.20 mol)  $t\text{BuPCl}_2$  und 18.3 g (0.13 mol)  $\text{PCl}_3$  in 60 cm<sup>3</sup> THF getropft. Das gelbe Gemisch wird 30 min in der Siedehitze gerührt, wobei es sich dunkelrotbraun färbt. Anschließend wird das Lösungsmittel bei Raumtemperatur unter verminderter Druck vollständig entfernt. Man nimmt den Rückstand in 500 cm<sup>3</sup> *n*-Pentan auf, saugt vom Unlöslichen ab, wäscht viermal mit je 20 cm<sup>3</sup> Pentan nach und zieht von den vereinigten Filtraten das Lösungsmittel erneut ab. Der gelbe, viskose Rückstand wird in möglichst wenig Pentan gelöst

und an Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> mit Pentan unter <sup>31</sup>P(<sup>1</sup>H)-NMR-spektroskopischer Kontrolle chromatographiert (Säulenlänge: 50 cm; innerer Durchmesser: 5.8 cm; Füllmaterial: Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> neutral nach Brockmann, Korngröße 0.063–0.200 mm, im Vakuum ausgeheizt und mit Argon begast; Lösungsmittelmenge: 4500 cm<sup>3</sup>; Dauer: 10–12 h). Man vereinigt die Fraktionen mit dem höchsten Gehalt an (*I*), entfernt das Pentan und nimmt den weißen Rückstand in 50 cm<sup>3</sup> siedendem Methanol (über Mg getrocknet) auf. Nach raschem Absaugen der unlöslichen Anteile in der Wärme und langsamem Abkühlen des Filtrats auf Raumtemperatur scheidet sich (*I*) in großen, durchsichtigen Kristallen ab; Ausbeute 3.3 g (16%). Falls erforderlich (<sup>31</sup>P-NMR-spektroskopische Reinheitsprüfung), wird erneut umkristallisiert.

Eingegangen am 10. Juli 1981 [Z 906]

- [1] a) L. Maier in G. M. Kosolapoff, L. Maier: *Organic Phosphorus Compounds*, Bd. 1, Wiley-Interscience, London 1972, S. 340; b) M. Baudler, *Pure Appl. Chem.* 52, 755 (1980).

[2] a) M. Baudler, Y. Aktalay, J. Hahn, E. Därr, Z. Anorg. Allg. Chem. 473, 20 (1981); b) M. Baudler, J. Hellmann, P. Bachmann, K.-F. Tebbe, R. Fröhlich, M. Fehér, *Angew. Chem.* 93, 415 (1981); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20, 406 (1981).

[3] a) K. Issleib, M. Hoffmann, *Chem. Ber.* 99, 1320 (1966); b) M. Baudler, J. Hahn, H. Dietsch, G. Fürstenberg, *Z. Naturforsch.* B31, 1305 (1976); M. Baudler, C. Gruner, *ibid.* B31, 1311 (1976); c) W. Hölderich, G. Fritz, Z. Anorg. Allg. Chem. 457, 127 (1979).

[4] IR ( $< 500 \text{ cm}^{-1}$ , K1-Preßling): 494 (vw), 458 (vw), 438 (w), 393 (m), 374 (w), 361 (m), 355 (w, sh), 316 (vw)  $\text{cm}^{-1}$ ; Raman ( $< 500 \text{ cm}^{-1}$ , Krypton): 495 (w), 460 (vw), 438 (w), 402 (m), 377 (m), 310 (w), 288 (w), 247 (m), 220 (w), 191 (s), 162 (s), 141 (s), 112 (s)  $\text{cm}^{-1}$ .

[5] Isomeren mit exocyclischen  $t\text{Bu}_n+\text{P}_n$ -Gruppen sind vom Syntheseweg her unwahrscheinlich.

[6] Siehe hierzu die Analyse des  $^{31}\text{P}[\text{H}]$ -NMR-Spektrums von  $\text{Me}_5\text{P}_2$ : M. Baudler, E. Därr, J. Hahn, Z. Naturforsch., im Druck.

[7] M. Baudler, W. Faber, J. Hahn, Z. Anorg. Allg. Chem. 469, 15 (1980).

[8] Raumgruppe  $\text{P}_2/\text{n}$  (Nr. 14);  $a = 912.0(3)$ ,  $b = 1383.8(2)$ ,  $c = 1951.4(5)$  pm,  $\beta = 90.93(2)^\circ$ ;  $V = 2462.4 \cdot 10^6 \text{ pm}^3$ ,  $Z = 4$ ,  $\rho_{\text{ränt}} = 1.117 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ .  $\mu(\text{MoK}_{\alpha}) = 4.26 \text{ cm}^{-1}$ . CAD4-Diffraktometer (ENRAF-Nonius), MoK $_{\alpha}$ -Strahlung,  $2\theta \leq 32.5^\circ$ ; 1375 Reflexe (hkl), davon 860 mit  $|F_0| \geq 4 \sigma(F_0)$ . Lösung (direkte Methoden) mit dem Programm SHEXL76; Verfeinerung (P und C anisotrop, H in starren Methylgruppen mit  $d(\text{C}-\text{H}) = 108 \text{ pm}$ ),  $R = 0.033$ ,  $R_w = 0.037$ ; T. Heinlein, K.-F. Tebbe, unveröffentlichte Ergebnisse.

[9] a) G. Fritz, W. Hölderich, *Naturwissenschaften* 62, 573 (1975); b) H. G. von Schnering, *Angew. Chem.* 93, 44 (1981); *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* 20, 33 (1981), zit. Lit.; c) M. Baudler, T. Pontzen, J. Hahn, H. Ternberger, W. Faber, Z. Naturforsch. B35, 517 (1980).

## Enantioselektive Synthese von (R)- $\alpha$ -Vinylaminosäuren<sup>[\*\*]</sup>

Von *Ulrich Schöllkopf* und *Ulrich Groth*<sup>[\*]</sup>

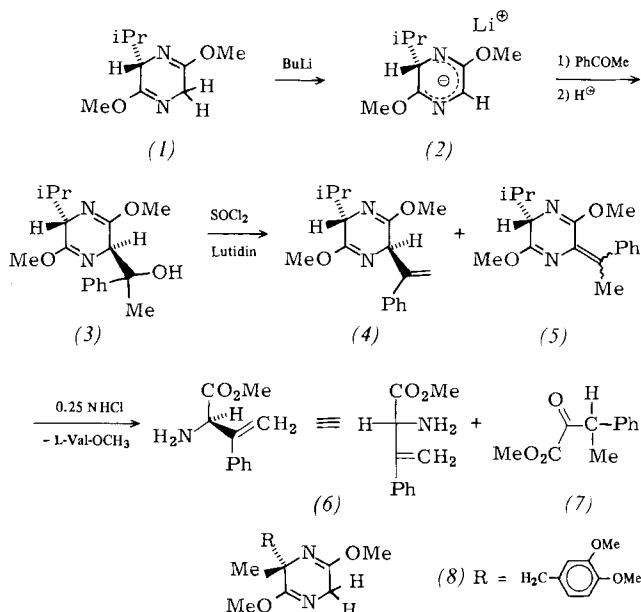
*Professor Werner Reif zum 60. Geburtstag gewidmet*

$\alpha$ -Vinylaminosäuren vom Typ (6) gewinnen zunehmend an Bedeutung als potentielle Enzymhemmer<sup>[1]</sup>. Während sie in racemischer Form nach mehreren Methoden hergestellt werden können<sup>[2]</sup>, fehlen enantioselektive Synthesen, die diese Verbindungen in optisch möglichst reiner Form und mit definierter Konfiguration zugänglich machen.

Wir beschreiben die enantioselektive Synthese von nahezu optisch reinem (*R*)-2-Amino-3-phenyl-3-butensäuremethylester (6) ( $\beta$ -Methylen-phenylalanin-methylester), der früher in racemischer Form hergestellt worden ist<sup>[3]</sup>. Es zeigt sich, daß sich unsere Bislactimether-Methode<sup>[4]</sup> auch

zur asymmetrischen Synthese von  $\alpha$ -Vinylaminosäuren eignet. Der Bislactimether (1)<sup>[5]</sup> von *cyclo(L-Val-Gly)* wird mit Butyllithium in sein Lithium-Derivat (2) umgewandelt, das mit Acetophenon (ca. 90% Ausb.) mit äußerst hoher Diastereoselektivität das Addukt (3) liefert. Die Carbonylverbindung tritt *trans* zur Isopropylgruppe an C-6 ein, d. h. an C-3 wird die (*R*)-Konfiguration induziert (bei Verwendung von D-Valin würde die (*S*)-Konfiguration resultieren). Die Konfiguration wurde anhand des  $^1\text{H-NMR}$ -Spektrums zugeordnet. Da das Addukt (3) die „Aryl-innen“-Konformation<sup>[6]</sup> hat, gerät das Wasserstoffatom 6-H in den abschirmenden Anisotropiebereich des Phenylrings, und sein NMR-Signal erfährt eine kräftige Hochfeldverschiebung.

Mit Thionylchlorid/2,6-Lutidin ergibt (3) ein Gemisch (80:20) der beiden Olefine (4) und (5), aus dem durch Hydrolyse mit Salzsäure neben L-Val-OCH<sub>3</sub>, der (*R*)- $\alpha$ -Vinylaminosäureester (6) und der  $\alpha$ -Ketoester (7) entstehen. (7) läßt sich aus der sauren wäßrigen Lösung extrahieren. Der Aminosäureester (6), der von L-Val-OCH<sub>3</sub> destillativ abgetrennt werden kann, ist zu >95% optisch rein<sup>[7]</sup>.



Auch der Bislactimether (8)<sup>[4]</sup> von [(S)-O,O'-Dimethyl- $\alpha$ -methyldopa]-Gly] eignet sich als Ausgangsverbindung für die enantioselektive Synthese von  $\alpha$ -Vinylaminosäuren. Die Lithiumverbindung von (8) liefert nach Umsetzung mit Aceton, gefolgt von Wasserabspaltung und Hydrolyse, den (R)-2-Amino-3-methyl-2-butensäure-methylester (Typ (6), Me statt Ph)<sup>[8]</sup> mit e.e.  $\approx$  88% (<sup>1</sup>H-NMR-spektroskopisch mit Eu(hfc)<sub>3</sub> am OCH<sub>3</sub>-Signal ermittelt).

## *Arbeitsvorschrift*

(3): Zur Lösung von 0.74 g (4 mmol) (1)<sup>[5]</sup> in 8 mL Dimethoxyethan wurden ( $N_2$ , Injektionsspritze) bei  $-70^\circ C$  4.2 mmol *n*-Butyllithium (2.7 mL einer 1.55 N Lösung in Hexan) getropft. Es wurde ca. 10 min bei  $-70^\circ C$  gerührt und dann die Lösung von 0.50 g (4.2 mmol) Acetophenon in 5 mL Dimethoxyethan zugefügt. Nach ca. 4 h wurde mit einer Lösung von 0.25 g (4.2 mmol) Eisessig in 2 mL Dimethoxyethan neutralisiert. Man ließ auf Raumtemperatur kommen, zog das Lösungsmittel unter verminderter Druck ab, nahm den Rückstand in ca. 10–15 mL Ether auf, schüttelte mit etwa 20 mL Wasser aus und extrahierte die wässrige Phase noch zweimal mit je 10 mL Ether. Die vereinigten Etherlösungen wurden über  $MgSO_4$  getrocknet, der

[\*] Prof. Dr. U. Schölkopf, Dipl.-Chem. U. Groth  
Organisch-chemisches Institut der Universität  
Tammannstraße 2, D-3400 Göttingen

[\*\*] Asymmetrische Synthesen über heterocyclische Zwischenstufen, 9. Mitteilung. – 8. Mitteilung: [4].